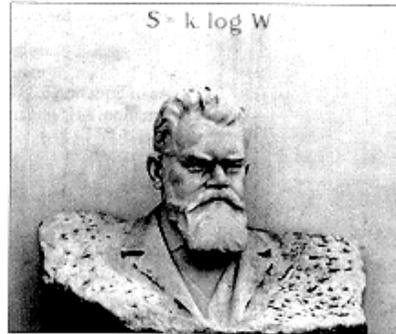




FACOLTÀ DI FARMACIA

Termodinamica statistica



C. A. Mattia 2010



Entropia

- L' **entropia** può essere vista come una funzione che descrive il **numero di arrangiamenti possibili** (dell'energia e della materia) che sono disponibili.
- Un processo spontaneo si evolve verso gli stati che hanno maggior probabilità di esistenza.
- Queste osservazioni sono le basi della termodinamica statistica.

C. A. Mattia 2010

2

Microstati e macrostati



- La **termodinamica classica** classifica gli stati in base alle caratteristiche macroscopiche.
- La termodinamica statistica utilizza i microstati (**stati microscopici**)
 - Microstato: posizione e momento di ogni molecola;
 - Macrostatato: (p, V, T).
- **Molteplicità**: numero di microstati corrispondenti ad un unico macrostatato.

C. A. Mattia 2010

3

Oscillatore armonico classico



- Particella di massa m soggetta a una forza di richiamo proporzionale allo spostamento.
 - $F = m \cdot a$ forza = massa · accelerazione
 - $F = -K(x - x_0)$ $x_0 = 0$
 - $F = -dU/dx$ $E_p =$ energia potenziale
- $$m \frac{d^2x}{dt^2} + Kx = 0$$
- $$x = A \sin \left(\sqrt{\frac{K}{m}} t + \delta \right)$$
- (K/m)^{1/2} = ω pulsazione
 ω/2π = ν frequenza
- $$E_p = \frac{1}{2} Kx^2$$
- $$E_c = \frac{1}{2} m (A \cos 2\pi \nu t)^2$$

C. A. Mattia 2010

4

N = 5 Q = 5



configurazione	microstato	W
4,0,0,0,1	5 0 0 0 0	5
3,1,0,0,1	4 1 0 0 0	20
3,0,1,1	3 2 0 0 0	20
2,2,0,1	3 1 1 0 0	30
2,1,2	2 2 1 0 0	30
1,3,1	2 1 1 1 0	20
0,5	1 1 1 1 1	1

$$W = \frac{N!}{\prod n_i!}$$

2,1,2 W = 5!/2!•1!•2!

Q = 5



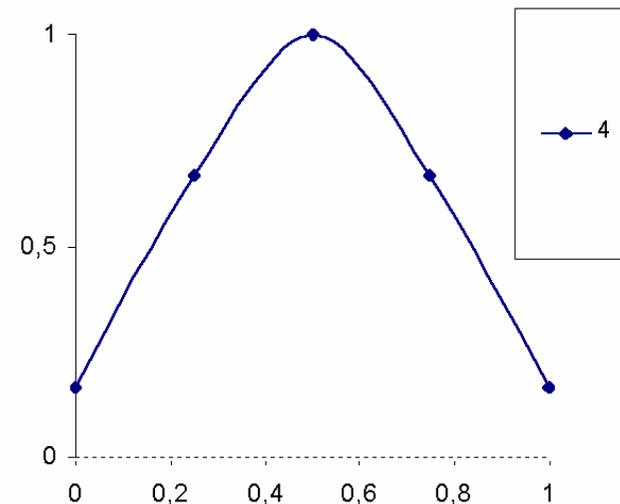
N	ΣW	W ₁	W ₂	W ₃	W ₄	W ₅	W ₆	W ₇
1	1	1						
2	6	2	2	2				
3	21	3	3	3	6	6		
4	56	4	4	4	12	12	12	
5	126	1	5	20	20	20	30	30
6	252	6	6	30	30	60	60	60
7	462	7	21	42	42	105	105	140
8	792	8	56	56	56	168	168	280
10	2002	10	90	90	252	360	360	840
20	42504	20	380	380	3420	3420	15504	19380
50	3162510	50	2450	2450	58800	58800	921200	2118760

Fattoriale

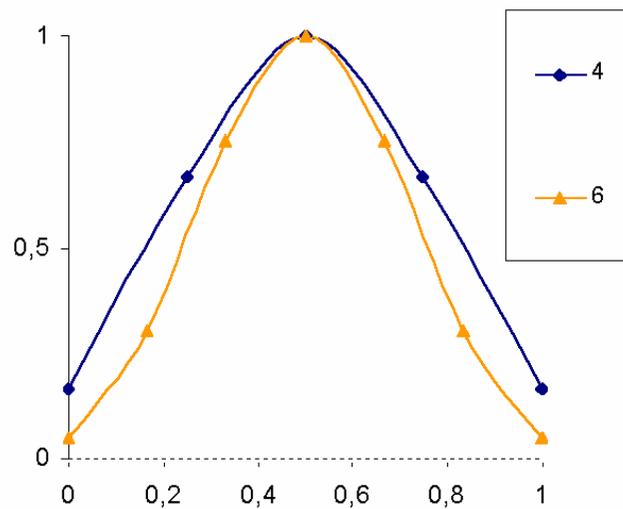


- $n! = n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \cdot \dots \cdot 2 \cdot 1$
- $n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (n-1) \cdot n$
- $3! = 1 \cdot 2 \cdot 3 = 6$
- Indica le permutazioni di n oggetti
- abc; acb; bac; bca; cab; cba
- $n! = (n-1)! \cdot n$
- $4! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 = 24 = 3! \cdot 4 = 6 \cdot 4$
- $0! = 1$
- approssimazione di Stirling $\ln(n!) \approx n \cdot \ln(n) - n$

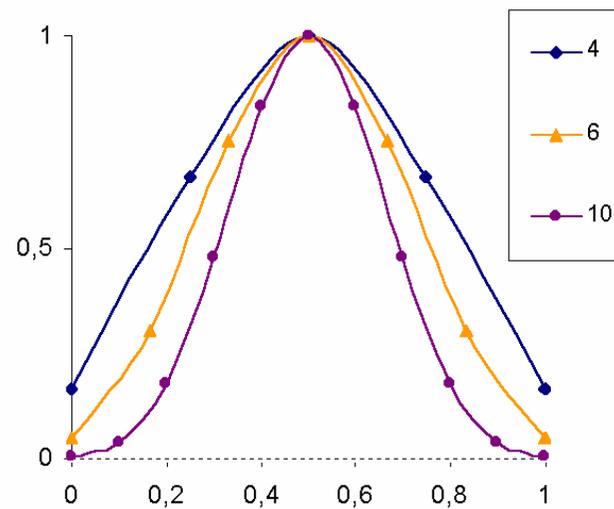
Monete N = 4



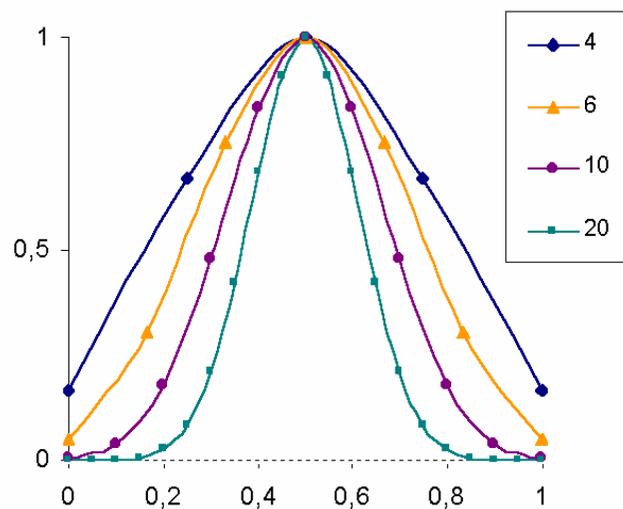
Monete N = 6



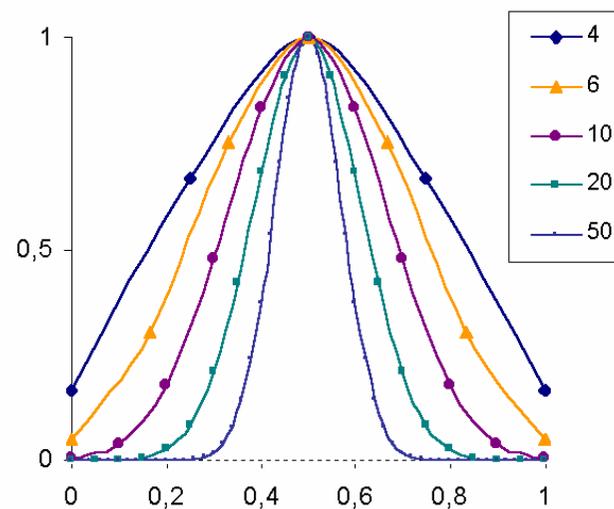
Monete N = 10



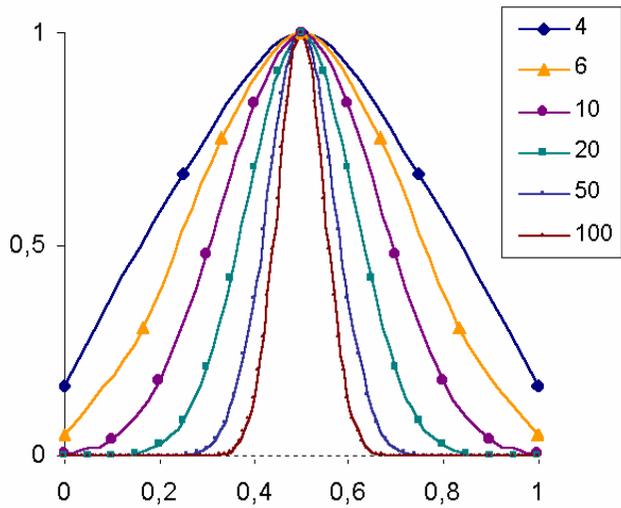
Monete N = 20



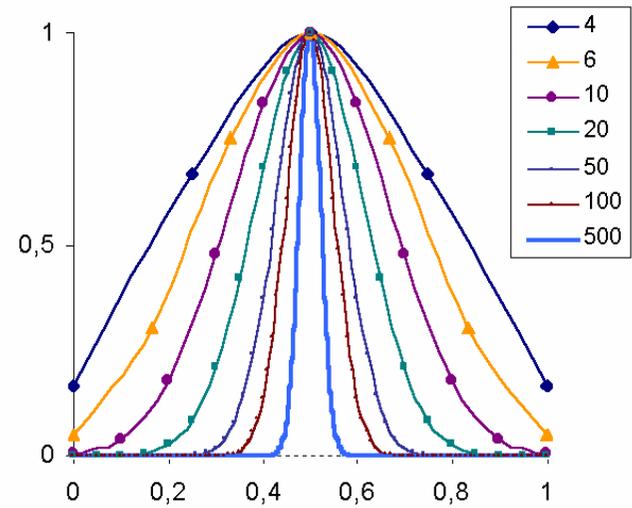
Monete N = 50



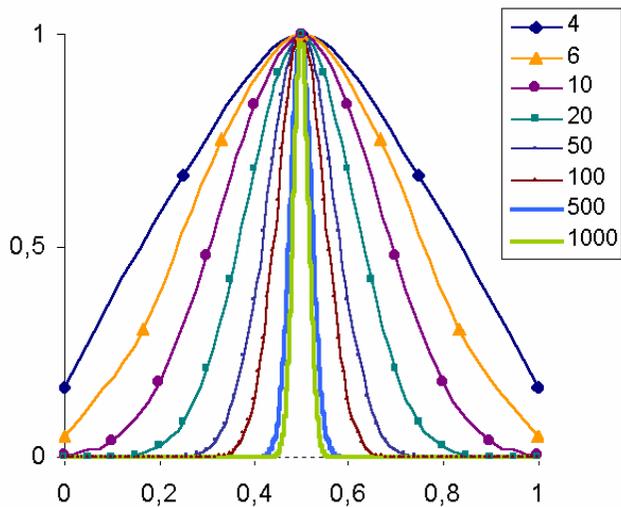
Monete N = 100



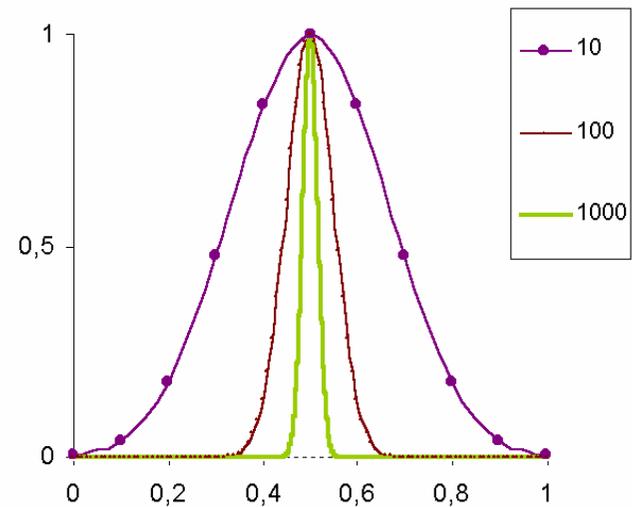
Monete N = 500



Monete N = 1000



Monete N = 1000



Legge di distribuzione



- **E = energia totale**
- **N = numero particelle**
- **η_i = numero particelle stato iesimo**
- **ϵ_i = energia stato iesimo**
- **$\Sigma \eta_i = N$**
- **$\Sigma \eta_i \epsilon_i = E$**
- **W = numero di microstati**
- **$W = N! / \prod \eta_i!$**
- **W → massimo => $\eta_j = Ne^{-\beta \epsilon_j} / e^\alpha$**

Boltzmann



$$e^\alpha = \sum e^{-\beta \epsilon_j} \quad \frac{\eta_i}{\eta_k} = e^{-\beta(\epsilon_i - \epsilon_k)}$$

$$\eta_j = \eta_0 e^{-\beta(\epsilon_j - \epsilon_0)} \quad \eta_j = \eta_0 e^{-\beta \epsilon_j} \quad (\epsilon_0 \equiv 0)$$

$$e^\beta = 1 + \frac{1}{\bar{\epsilon}} \quad \bar{\epsilon} = \text{energia media}$$

$$T \rightarrow 0 \Rightarrow \bar{\epsilon} \rightarrow 0; \quad \beta \rightarrow \infty$$

$$T \rightarrow \infty \Rightarrow \bar{\epsilon} \rightarrow \infty; \quad \beta \rightarrow 0$$

$$\beta = 1/kT$$

k costante di Boltzmann (R/N_A)

$$\eta_i = \eta_0 e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad P_i = \frac{\eta_i}{N} = e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} / \sum e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}$$

Oscillatori



$$\eta_{i+1} / \eta_i = \exp(-\beta(\epsilon_{i+1} - \epsilon_i)) = e^{-\beta(h\nu)} = c \text{ (costante)}$$

$$\eta_0 = N(1-c) = N^2 / (N+Q)$$

(freddo) N = 500 (caldo)

Q = 250 Q = 750

333,112,37,1,4,1,1

200,120,72,43,26,16,9,6,3,2,1,1,1

W = 10²⁰⁵

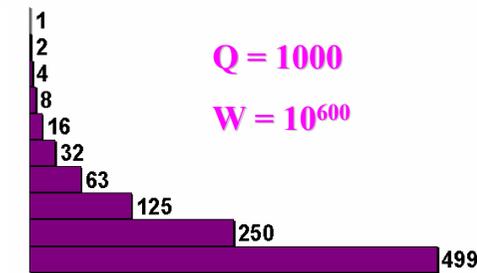
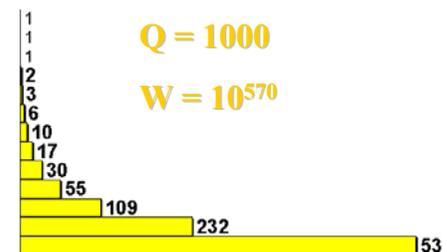
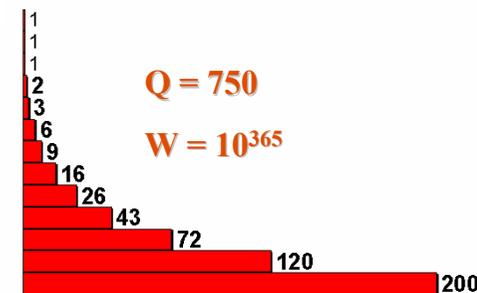
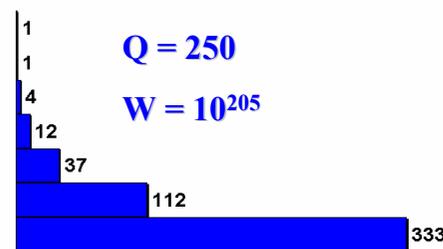
W = 10³⁶⁵

N = 1000 Q = 1000

533,222,109,55,30,17,10,6,3,2,1,1,1

W = 10⁵⁷⁰

Equilibrio termico



Entropia



- **Macroscopico: spontaneità => aumento entropia**
- **Microscopico: spontaneità => aumento molteplicità**
- **S e W sono collegati**
- **Per due sistemi all'equilibrio**
 - $S_{AB} = S_A + S_B$
 - $W_{AB} = W_A \cdot W_B$
- **La funzione ln trasforma il prodotto in una somma**
- **$S = \text{costante} \cdot \ln W + S_0$**

$$S = k \cdot \ln W$$

Sistema canonico



La legge di distribuzione per un sistema canonico (sistema isoterma e isocoro che scambia energia e non materia) può essere ricavato dalla legge di distribuzione delle particelle.

La probabilità di osservare un sistema con energia prefissata E_j è:

$$P_j = \frac{e^{-E_j/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}}$$

Peso statistico



$$A \equiv A_1, A_2, A_3, A_4, \dots$$

$$\hat{A} = (A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + \dots)/N = \sum A_i/N$$

$$A \equiv A_1, A_1, A_1, A_2, A_2, A_3, A_3, A_3, A_4, \dots$$

$$A_1 (n_1); A_2 (n_2); A_3 (n_3); A_4 (n_4); \dots$$

$$n_1 + n_2 + n_3 + \dots = N$$

$$\hat{A} = (n_1 \cdot A_1 + n_2 \cdot A_2 + n_3 \cdot A_3 + \dots) / \sum n_k = \sum n_i \cdot A_i / \sum n_k$$

$$\hat{A} = \sum (n_i / \sum n_k) \cdot A_i = \sum (n_i / N) \cdot A_i = \sum x_i \cdot A_i$$

$$x_i \equiv P_i$$

Valore osservabile



$$S_G = 6$$

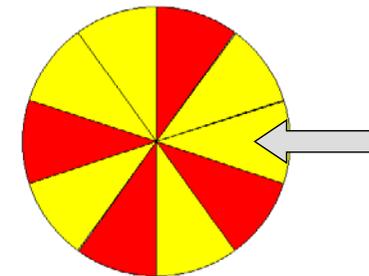
$$C_G = 0$$

$$x_G = 0,6$$

$$P_G = 0,6$$

$$n_G = 1603$$

$$\hat{C} = 1603/2669 \cdot 0 + 1066/2669 \cdot 1 = 0,3994$$



$$S_R = 4$$

$$C_R = 1$$

$$x_R = 0,4$$

$$P_R = 0,4$$

$$\hat{C} = x_G \cdot C_G + x_R \cdot C_R \quad (0,4)$$

$$n_T = 2669$$

$$n_R = 1066$$

$$60\% + 40\% =$$

Sistema canonico



Il valore della variabile A all'equilibrio per un sistema generico è:

$$\hat{A} = \sum P_j A_j$$

Per un sistema canonico $P_j = e^{-E_j/kT}/Z$

$$Z = \sum e^{-E_i/kT} \text{ (funzione di ripartizione)}$$

$$Z P_j = e^{-E_j/kT} \Rightarrow E_j = -kT(\ln P_j + \ln Z)$$

$$d\hat{E} = \sum E_j dP_j + \sum P_j dE_j \quad dU = dq + dw$$

$$\sum P_j dE_j = \sum P_j (dE_j/dV) dV = -\text{press} \cdot dV$$

$$\sum E_j dP_j \equiv T dS \quad dU = T dS - p dV$$

$$-k \sum P_j \ln P_j \equiv S$$

Per un sistema isolato $P = 1/W$

$$S = k \ln W$$

Funzioni termodinamiche



$$-kT \ln Z \equiv A$$

$$kT(d \ln Z / dT)_V + k \ln Z \equiv S$$

$$kT(d \ln Z / dV)_T \equiv p$$

$$kT^2(d \ln Z / dT)_V \equiv U$$

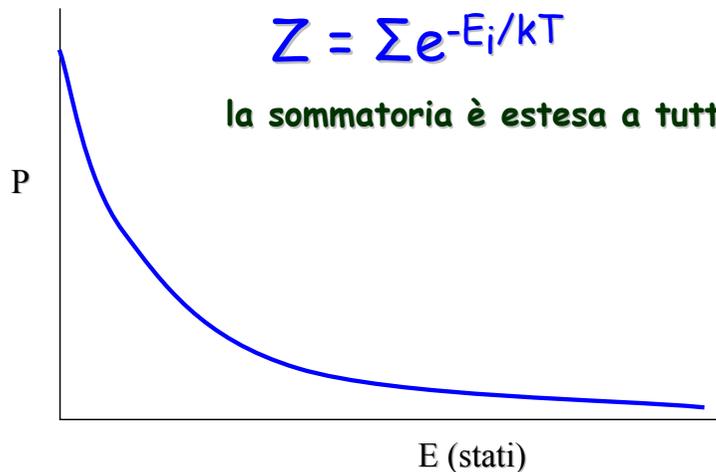
Legge di distribuzione



$$P_j = e^{-E_j/kT}/Z$$

$$Z = \sum e^{-E_i/kT}$$

la sommatoria è estesa a tutti gli stati



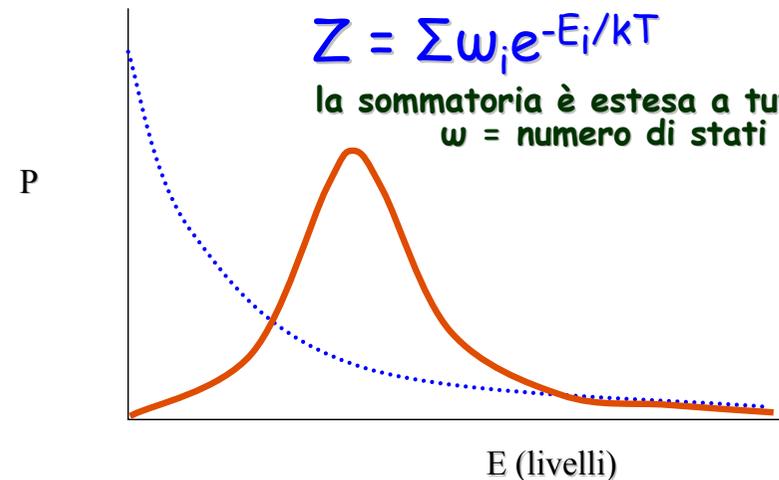
Legge di distribuzione



$$P_j = e^{-E_j/kT}/Z$$

$$Z = \sum \omega_i e^{-E_i/kT}$$

la sommatoria è estesa a tutti i livelli
 ω = numero di stati per livello



Fluttuazioni



$$\sigma_E = (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$\langle E \rangle Z = \sum E_i e^{-E_i/kT}$$

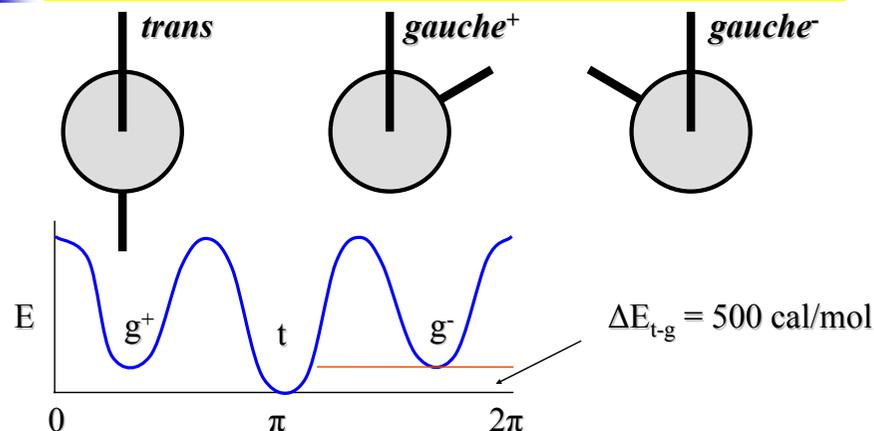
derivando rispetto alla temperatura a volume costante

$$kT^2 C_V = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

$$C_V \approx Nk \quad \langle E \rangle \approx NkT$$

$$\sigma_E/E \approx N^{-\frac{1}{2}}$$

butano



$$kN_A = R$$

$$R \approx 2,0 \text{ cal/K}$$

$$x_i = \frac{\omega_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum \omega_j e^{-\epsilon_j/kT}}$$

$$\epsilon_t \equiv 0$$

$$\epsilon_g \equiv 500/N_A$$

Butano



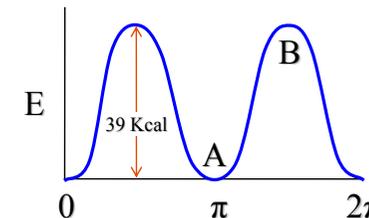
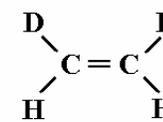
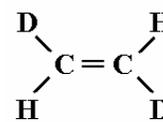
$$x_t = 1/z$$

$$x_g = 2 \cdot e^{-500/2T}$$

$$z = 1 + 2e^{-500/2T}$$

T (K)	x_t	$e^{-500/2T}$
10	1,0	$1,4 \cdot 10^{-11}$
20	0,999993	$3,7 \cdot 10^{-6}$
40	0,996	0,002
100	0,859	0,082
200	0,636	0,287
300	0,535	0,435
360	0,5	0,5
400	0,483	0,535
1000	0,391	0,779
10000	0,339	0,975
100000	0,334	0,998
1000000000	0,33333339	0,9999998

Cis e trans



$$\eta_i/\eta_j = e^{-(\epsilon_i - \epsilon_j)/kT}$$

$$\eta_B/\eta_A = e^{-39000/2T}$$

$$\eta_B/\eta_A = 10^{-28} \Rightarrow x_B = 10^{-28}$$

$$\lambda = 9737 \text{ nm}$$

$$\nu = 3,08 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$$

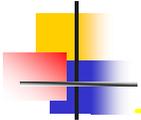
$$1/t_m = x \cdot \nu$$

$$t_m = 10^7 \text{ anni}$$

legame peptidico $\Delta E_{B-A} = 18 \text{ Kcal}$

$$x_B = 10^{-13}$$

$$t_m = 1 \text{ sec}$$



Funzione di ripartizione



$$z = \sum_{\text{stati}} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad z = \sum_{\text{livelli}} \omega_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}} \quad Z = \sum_{\substack{\text{livelli} \\ \text{sistema}}} W_j e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

Per un sistema AB formato dalle due particelle A e B, se $\epsilon_{AB} = \epsilon_A + \epsilon_B$ (particelle indipendenti), si avrà:

$$Z_{AB} = z_A z_B$$

In generale per particelle indipendenti

$$Z = \prod z_i$$

e per N particelle uguali

$$Z = z^N$$

Se le particelle sono indistinguibili

$$Z \approx z^N / N!$$